

**4104 CATALYTIC FUNCTION OF Ni₃Al INTERMETALLIC COMPOUND WITH
RESPECT TO HYDROGEN MANUFACTURING REACTION FROM METHANOL
(National Institute for Materials Science) OYa Xu, Satoshi Kameoka, Kyosuke Kishida,
Masahiko Demura, An-pang Tsai, Toshiyuki Hirano**

With respect to hydrogen manufacturing reaction (methanol steam reforming, methanol decomposition reaction) from methanol, catalytic activity of Ni₃Al intermetallic compounds was examined. It was found that Ni₃Al treated with alkaline leach was thermally stable and had better catalytic activity and selectivity than that of Ni catalyst with respect to methanol decomposition reaction.

Ni₃Al intermetallic compound - Methanol decomposition reaction

1. Foreword

In recent years, importance of hydrogen as clean energy including fuel cells increases, so that a catalyst for manufacturing hydrogen in higher efficiency is demanded. Ni₃Al intermetallic compound has good high-temperature mechanical characteristic property and oxidation resistance, whereby it is watched as a high-temperature structural material. On the other hand, Ni₃Al contains a large amount of Ni which is widely used as a reactive catalyst for manufacturing industrial hydrogen, so that there is a possibility that Ni₃Al exhibits catalytic activity. The present study evaluates catalytic activity of Ni₃Al in a reaction for manufacturing hydrogen from methanol (methanol decomposition reaction, methanol steam reforming).

2. Experiment

A Ni₃Al (composition: Ni-24 at % Al) ingot was mechanically worked to prepare cut chips, and these chips were mechanically ground to obtain powders of 150 μm or less. The resulting Ni₃Al powders were subjected to alkali leaching in such that the Ni₃Al powders were immersed in 20 % NaOH aqueous solution to solve out Al at 65 to 70°C. An amount of Al solved out was measured in accordance with ICP emission spectral analysis. A specific surface area of the Ni₃Al powders was measured in accordance with

BET method. Evaluation of catalytic activity was made by the use of a fixed bed reactor of a flowing type under such condition that an amount of a catalyst applied was 0.2 g, and a raw material was pure methanol or a mixed solution of methanol and water at respective reaction temperatures of 240 to 360°C. The resulting products were analyzed by gas chromatography. Structural analysis was made in accordance with XRD, and surface observation was made by SEM. For comparison, a commercially available Raney nickel (Ni-50 wt % Al) was subjected to alkali leaching by the same manner as that described above, and evaluation of catalytic activity was made.

3. Results and Consideration

(1) Characterization of Ni₃Al

Table 1 shows measured results of specific surface areas in Ni₃Al and Raney-Ni before and after alkali leaching and after catalytic reaction of them. It is found that a specific surface area of Ni₃Al increases twice or more as a result of alkali leaching. As a result of ICP analysis, it is found that about 13.8 wt % of an Al content of Ni₃Al was solved out by alkali leaching. From these results, it may be considered that a Ni-rich layer was formed on a Ni₃Al surface by means of alkali leaching, so that there was a diplophase structure of Ni₃Al and Ni.

Table 1: Measured results of specific surface area by BET method (m²/g)

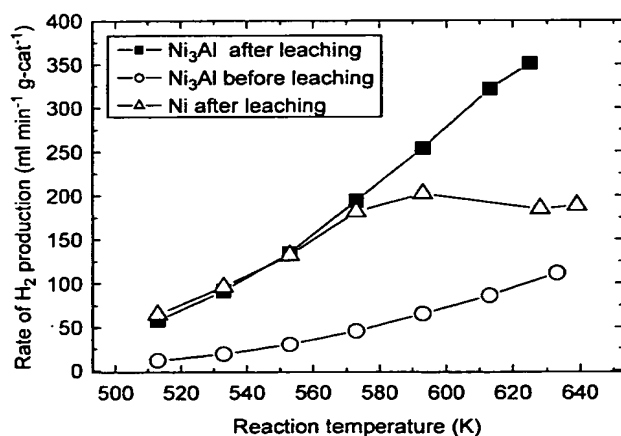
Sample	Before leaching	After leaching	After reaction
Ni ₃ Al	2.3	5.1	5.7
Raney Ni	1.8	2.8	1.8

(2) Catalytic Activity of Ni₃Al

Evaluation of catalytic activity was made with respect to three types of samples, (1) Ni₃Al with no alkali leaching, (2) Ni₃Al with alkali leaching, and (3) Raney-Ni. In case of Ni₃Al, H₂ and CO were principally produced at all the reaction temperatures, and catalytic activity was observed in methanol decomposition reaction. In case of Raney-Ni,

H_2 and CO were principally produced at a low temperature of 280°C or less, but an amount of production of CO_2 and CH_4 increased remarkably at a temperature of 280°C or more, whereby it was found that there arose methanation, and water-gas shift reaction. FIG. 1 is a result showing a rate of hydrogen production as a function of reaction temperature. It was found that Ni_3Al exhibited a certain catalytic activity without accompanying alkali leaching, and its catalytic activity increased remarkably by applying alkali leaching. It became clear that Ni_3Al which was subjected to alkali leaching at a temperature of, particularly, 300°C or more had higher catalytic activity and selectivity than that of Raney-Ni.

FIG. 1: Measured results of rates of hydrogen production in methanol decomposition reaction of Ni_3Al and Raney-Ni



メタノールから水素製造反応に対する Ni_3Al 金属間化合物の触媒機能

(物質・材料研究機構) ○許 垂・亀岡 聡・岸田 恭輔・出村 雅彦・
蔡 安邦・平野 敏幸

メタノールから水素製造反応 (メタノール水蒸気改質、メタノール分解反応) に対して、 Ni_3Al 金属間化合物の触媒活性を調べた。アルカリリーチ処理した Ni_3Al は熱安定性が良く、メタノール分解反応に対し、 Ni 触媒より良い触媒活性と選択性を有することが分かった。

Ni_3Al 金属間化合物・メタノール分解反応

1. 緒言

最近、燃料電池をはじめとしくリーンエネルギーとしての水素の重要性が増え、より高効率な水素製造触媒が求められている。 Ni_3Al 金属間化合物は良好な高温機械特性、耐酸化性を持ち、高温構造材料として注目されている。一方、 Ni_3Al は工業用水素製造反応触媒として広く使用されている Ni が多く含まれており、触媒活性を示す可能性がある。本研究は、メタノールから水素製造の反応 (メタノール分解反応、メタノール水蒸気改質) を用いて Ni_3Al の触媒活性を評価した。

2. 実験

Ni_3Al (組成: $\text{Ni-24at}\%\text{Al}$) インゴットから機械加工で切屑を作り、これらの切屑を機械研磨で $150\mu\text{m}$ 以下の粉末にした。この Ni_3Al 粉末を 20% の NaOH 水溶液に浸漬し、 $65\text{--}70^\circ\text{C}$ で Al を溶出させるアルカリリーチ処理を行った。溶出した Al の量は ICP 発光分光分析で測定した。 Ni_3Al 粉末の比表面積は BET 法を用いて測定した。触媒活性評価は固定床流通式反応装置を用い、触媒量 0.2g 、 $240\text{--}360^\circ\text{C}$ の各反応温度で、原料が純メタノール又はメタノールと水の混合液の条件下で行った。生成物はガスクロマトグラフで分析した。構造分析は XRD、表面観察は SEM により行った。比較のため、市販のラネー Ni ($\text{Ni-50wt}\%\text{Al}$) を同じ方法でアルカリリーチ処理して、触媒活性評価を行った。

3. 結果と考察

(1) Ni_3Al のキャラクタリゼーション

表 1 はアルカリリーチ処理前後、触媒反応後の Ni_3Al 及びラネー Ni の比表面積の測定結果である。アルカリリーチ処理により Ni_3Al の表面積は 2 倍以上に増加したことが分かった。ICP 分析の結果、アルカリリーチ処理により Ni_3Al の Al 含有量の約 $13.8\text{wt}\%$ が

溶出されたことが分かった。この結果から、アルカリリーチ処理により Ni_3Al 表面に Ni -rich 層が形成され、 Ni_3Al と Ni の複相構造になっていると考えられる。

表 1 BET 法により比表面積の測定結果 (m^2/g)

試料	アルカリ 処理前	アルカリ 処理後	反応後
Ni_3Al	2.3	5.1	5.7
ラネー Ni-Al	1.8	2.8	1.8

(2) Ni_3Al の触媒活性

①アルカリリーチ処理しない Ni_3Al , ②アルカリリーチ処理した Ni_3Al , ③ラネー Ni の 3 種類の試料に対して、触媒活性の評価を行った。 Ni_3Al の場合、すべての反応温度において、主に H_2 と CO を生成し、メタノール分解反応に触媒活性を示す。ラネー Ni の場合、 280°C 以下の低温では、主に H_2 と CO を生成したが、 280°C 以上になると、 CO_2 と CH_4 の生成量が大きく増加し、メタネーション、水ガスシフト反応が起こっていることが分かった。図 1 は水素の生成速度を反応温度の関数として示した結果である。アルカリリーチ処理しなくても Ni_3Al は一定の触媒活性を示し、アルカリリーチ処理により触媒活性が大きく増大することが分かった。特に 300°C 以上の温度で、アルカリリーチ処理した Ni_3Al はラネー Ni より高い触媒活性と選択性を持っていることが明らかになった。

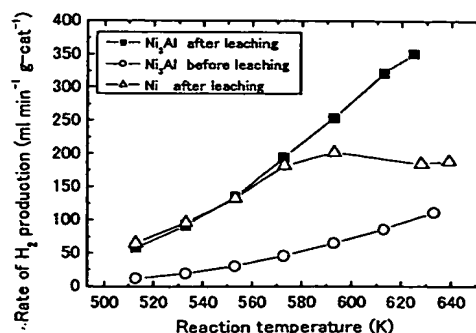


図 1 Ni_3Al とラネー Ni のメタノール分解反応における水素生成速度の測定結果。